

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-070954

(43)Date of publication of application : 21.03.2001

(51)Int.Cl.

C02F 1/62  
C02F 1/28

(21)Application number : 11-255457

(71)Applicant : SHIMADZU CORP  
SATOU SOGYO:KK

(22)Date of filing : 09.09.1999

(72)Inventor : NAKAMURA KENJI

(54) METHOD FOR TREATING HEAVY METAL AND HEAVY METAL TREATING AGENT

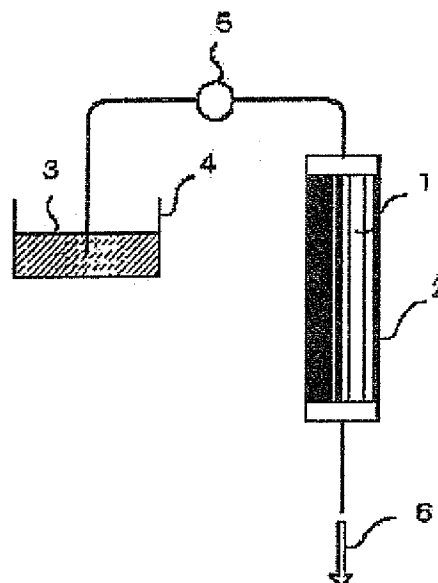
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obviate treatment such as the addition of a treating agent and to enable continuous treatment and mass treatment by making industrial wastewater containing harmful heavy metals, ground water, hot spring water, etc., contact sand containing the iron compounds of iron oxide and iron hydroxide or sand containing iron sand and removing heavy metals dissolved in water.

SOLUTION: As a treating agent 1 for removing harmful heavy metals such as cadmium, chromium, lead, and mercury, sand containing iron compounds of iron oxide and iron hydroxide or sand containing iron sand is used.

The treating agent 1 is put in housing containers 2, one of the containers 2 is connected to a liquid tank 4

through a pump 5, and the other is connected to a discharge side. Water to be treated is stored in the tank 4, and when the water 3 is supplied to the container 2 by the pump 5, heavy metals dissolved in the water 3 are chemically bonded to the treating agent 1 to be adsorbed and fixed chemically stably. After that, treated water 6 made free of heavy metals is discharged outside the container 2.



LEGAL STATUS

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-70954  
(P2001-70954A)

(43) 公開日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
C 0 2 F 1/62		C 0 2 F 1/62	Z 4 D 0 2 4
1/28		1/28	B 4 D 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-255457

(22) 出願日 平成11年9月9日 (1999.9.9)

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(71) 出願人 599127911

株式会社 さとう総業

宮城県仙台市泉区七北田字朴木沢93番地の  
1

(72) 発明者 中村 健次

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

株式会社島津製作所内

(74) 代理人 100082304

弁理士 竹本 松司 (外1名)

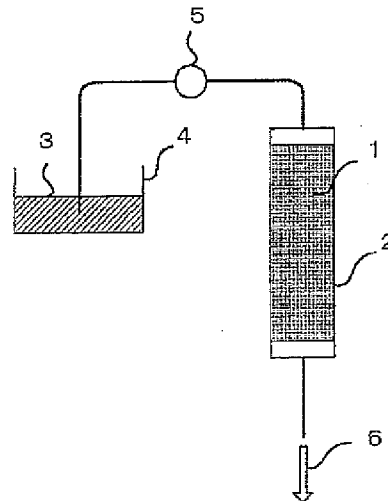
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重金属処理方法及び重金属処理剤

(57) 【要約】

【課題】 薬剤を不要とし、処理剤の投入等の能動的な処理を不要として、連続処理や大量処理に適した低コストの重金属処理を行う。

【解決手段】 酸化鉄、水酸化鉄の鉄化合物を含む砂、あるいは砂鉄を含む砂と接触させることにより水中に溶存する重金属を除去するものであり、酸化鉄、水酸化鉄の鉄化合物を主成分とする重金属処理剤、あるいは砂鉄を含む主成分とする重金属処理剤を用いる。重金属は、カドミウム、クロム、鉛の少なくともいずれか一つとすることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化鉄、水酸化鉄の鉄化合物を含む砂と接触させることにより、水中に溶存する重金属を除去することを特徴とする重金属処理方法。

【請求項2】 砂鉄を含む砂と接触させることにより、水中に溶存する重金属を除去することを特徴とする重金属処理方法。

【請求項3】 前記重金属は、カドミニウム、クロム、鉛の少なくともいずれか一つであることを特徴とする請求項1、又は2に記載の重金属処理方法。

【請求項4】 酸化鉄、水酸化鉄の鉄化合物を主成分とし重金属と間で化学結合を行って、重金属を除去することを特徴とする重金属処理剤。

【請求項5】 砂鉄を含む砂を主成分とし、重金属を除去することを特徴とする重金属処理剤。

【請求項6】 前記重金属は、カドミニウム、クロム、鉛の少なくともいずれか一つであることを特徴とする請求項4、又は5に記載の重金属処理剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水中に含まれる重金属を除去する方法及び除去処理剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】工場排水などの排水中や、汚染土壌などから外部に流れ出る流出水や、地下水、温泉等には有害となる重金属が含まれている場合がある。従来、このような重金属を含んだ水から重金属を除去する方法として、金属イオンとキレート化合物を形成するキレート剤を用いる方法が知られている。また、水に含まれる砒素を砂層を通過させ、水と砂層の分子の密度の差を利用して、水に含まれる砒素を砂層側に吸着させる処理法（例えば、特開平6-106159号公報参照）や、常磁性・強磁性複合鉄酸化物と接触させ、水に含まれる砒素を常磁性・強磁性複合鉄酸化物に吸着させる処理法や、磁力による引き付けで分離される砂鉄と接触させ、砂鉄の多孔性を利用して、水に含まれる砒素を砂鉄に吸着させる処理法（例えば、特開平7-246390号公報参照）なども提案されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来のキレート剤等の薬剤を用いて重金属を除去する処理は、薬剤を用いることによる高コストの問題がある他、薬剤の投入操作や処理条件の管理等の種々の処理操作が必要であるため、連続処理や大量処理に適していないという問題がある。また、投与した薬剤自体によって処理液に新たな汚染が発生するおそれがあるという問題もある。従来の砂層に砒素を吸着させる処理法は、砒素の除去効率から見て水と砂層間における砒素濃度の平衡状態を利用するものであるため、砒素濃度の平衡状態の変化によっては、十分な砒素の除去が望めない場合があり、水中の砒素濃度が低

下したり砂層内の砒素の濃度が上昇した場合には、砒素が砂層から水側に流出するおそれがあるという問題がある。

【0004】また、従来の常磁性・強磁性複合鉄酸化物や砂鉄等の磁性体との接触によって砒素を除去する処理法では、除去効率を高めるには常磁性・強磁性複合鉄酸化物や砂鉄等の磁性体の含有率を高める必要があり、処理コストが高くなるという問題がある。また、上記で提案されるものは砒素を除去するものであり、他の重金属の除去の有用性については不明であり、砒素以外の重金属に対する適用性の点でも問題がある。

【0005】そこで、本発明は前記した従来の問題点を解決し、重金属処理において、薬剤を不要とすることを目的とし、また、処理剤の投入等の能動的な処理が不要であり、連続処理や大量処理に好適なものとすることを目的とする。また、処理剤についても磁性特性等の考慮を不要として、コストを低減することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、酸化鉄、水酸化鉄の鉄化合物を含む砂、あるいは砂鉄を含む砂と接触させることにより水中に溶存する重金属を除去するものであり、酸化鉄、水酸化鉄の鉄化合物を主成分とする重金属処理剤、あるいは砂鉄を含を主成分とする重金属処理剤を用いる。本発明により除去される重金属は、カドミニウム、クロム、鉛の少なくともいずれか一つとすることができる。本発明は、特に水中に溶存するカドミニウム、クロム、鉛、水銀等の有害な重金属を除去するものである。本発明による重金属の除去の原理は明らかではないが、酸化鉄、水酸化鉄の鉄化合物を含む砂あるいは砂鉄を含む砂と接触させることにより、水中に溶存する重金属を当該砂に取り込んで除去するものである。

【0007】本発明は、処理剤と水との間の密度に比例して重金属が分配されて達する平衡状態を利用して重金属を処理剤側に集める従来処理や、処理剤の磁性を用いて重金属を集める従来処理と異なるものであって、処理対象水を酸化鉄、水酸化鉄の鉄化合物あるいは砂鉄に通すことによって、水中に溶存する重金属は処理剤との間で化学結合し、化学的に安定な状態で吸着し固定が行われる。したがって、高い重金属の除去効率を得ることができ、また、処理剤内の重金属の濃度が上昇した場合であっても、処理剤に吸着された重金属の再流出を防止することができる。また、本発明によれば、キレート剤等の薬剤が不要である。したがって、処理剤の投入等の能動的な処理が不要であり、連続処理や大量処理に好適なものとすることができる。また、使用する処理剤は、磁性特性を問わないため、コストを低減することができる。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を、図

を参照しながら詳細に説明する。図1は、本発明を適用することができる処理装置の一構成例を説明するための図である。図1において、重金属を吸着する処理剤1は収納容器2内に収納する。内の一方はポンプ5を介して液槽4に接続され、他方は排出側に接続される。液槽4には処理対象水3が溜められており、処理対象水3はポンプ5に収納容器2内に給水される。収納容器2内の処理剤1は、送り込まれた処理対象水3中に溶存する重金属を吸着する。重金属が除去された処理水6は、収納容器2外に排出される。なお、排出側はその後の処理を行なう装置に接続することも、あるいは処理水を溜める容器を配置することもできる。

【0009】処理剤1は、酸化鉄、水酸化鉄の鉄化合物を含む砂、あるいは砂鉄を含む砂を用いる。本発明に用いる砂は、石英や長石やその他の鉱物を含む通常の砂とすることができ、例えば粒径が0.2mm~2.0mmの細砂や粗砂を用いることができ、微砂や粘土、あるいは礫を含むものとする。また、川砂や山砂を問わず用いることができる。

【0010】

【実施例】以下、重金属として砒素(As)、鉛(Pb)、カドミニウム(Cd)、クロム(Cr)の場合について、本発明を適用した実験例を説明する。図2は、本発明を適用した実験装置の構成例を示す図である。図2において、実験装置は、処理対象水13を収納する処理対象水用容器14と、処理剤11を収納する吸着リアクター12と、処理後の処理水16を収納する処理水容器17とを接続して、処理対象水用容器14を上方とし処理対象水用容器14を下方として垂直方向に支持し、処理対象水13を重力によって滴下させる。なお、各構成の一例として、吸着リアクター12は、アクリライトの材質を用いて内径18mm、外径20mm、有効長240mmで先端部を綿柱づめとし、2×2mm\*

\*のふりいで小石を取り除いて粒子をそろえた砂30gを収納したものを用いた。処理剤11の砂は、吸着リアクター12において容積25ml、流過経路長約200mmをしめる。

【0011】実験に用いた処理対象水は、砒素(As)、鉛(Pb)、カドミニウム(Cd)、クロム(Cr)の各元素毎に、2ppmの濃度の疑似汚染水1000mlを作成し、金属の沈殿を防止するために、砒素(As)には塩素(Cl)を、鉛(Pb)、カドミニウム(Cd)、クロム(Cr)には硝酸(HNO<sub>3</sub>)をそれぞれ0.2ml添加している。実験は、蒸留水1000mlを滴下して得た流過液をサンプリングして前洗浄液を採取し、約2ppmの疑似汚染水をサンプリングして原液を採取し、約2ppmの疑似汚染水1000mlを滴下して得た流過液をサンプリングして処理水を採取し、吸着操作が終了した後速やかに蒸留水1000mlを滴下して得た流過液をサンプリングして流過後洗浄液を採取する。なお、各サンプリングでは約20mlを採取する。なお、1000mlの液の滴下には、平均約2時間を要した。

【0012】上記サンプリングで採取された各液及び処理水について、前洗浄液中の鉄の測定、各元素の吸着効率の測定、各元素の処理水中の鉄濃度の測定、及び流過後の洗浄液中の溶出金属の測定、の各測定を原子吸光法で行い、以下の結果を得た。

1. 前洗浄液中の鉄濃度の測定結果：各元素の吸着リアクター用の前洗浄液中の鉄濃度の測定は、原子吸光法測定の感度から100ppb以下と推定される。

2. 各元素の吸着効率の測定結果：測定結果を以下の表1に示す。

【0013】

【表1】

金属元素	原液濃度 (ppm)	処理水濃度 (ppb)	吸着効率 (%)	洗浄水 (ppb)	排水基準 (ppm)	分析法
砒素(As)	2.1	6.5	99.7	19.1	0.1	水素化物還元
カドミニウム(Cd)	2.0	10.7	99.5	5.3	0.1	グラフアイト法
鉛(Pb)	2.1	2.4	99.9	1.6	0.5	グラフアイト法
クロム(Cr)	2.2	8.9	99.6	2.2	0.5	グラフアイト法

【0014】なお、原液濃度、及び処理水濃度は各元素に最適な手法で濃度定量した測定結果であり、砒素(As)は水素化物還元法を用いて測定し、鉛(Pb)、カ

※カドミニウム(Cd)、クロム(Cr)はグラフアイトチューブによるファーンズ法を用いて測定し一点検量線法によって定量している。濃度範囲が不適切な試料につ

いては希釈して測定した。

【0015】3. 各元素の処理水中の鉄濃度の測定結果：各元素の処理水中の鉄濃度の測定は、原子吸光吸測定感度から100ppb以下と推定される。

4. 濾過後の洗浄液中の溶出金属の測定結果：各元素の吸着効率の測定と同じ手法によって、濾過後の洗浄液中の溶出される各金属元素について定量測定した。測定結果は表1の洗浄水の欄に示している。

【0016】上記の各測定結果から、以下の点が確認、及び推察される。

a. 表1中の吸着効率の測定結果に見るように、砒素(As)、鉛(Pb)、カドミニウム(Cd)、クロム(Cr)の各金属元素に対して本発明を適用することによって、99%以上の高い効率で重金属を除去することが確認される。

b. 表1中の洗浄水中の各金属元素の濃度結果から、本発明の処理剤にいったん吸着された重金属は洗浄水と接触しても再流出しないことが確認される。

c. 上記3. の各元素の処理水中の鉄濃度の測定結果と4. の濾過後の洗浄液中の溶出金属の測定結果とを比較すると、いずれも100ppb以下の濃度と推定され、処理前後において鉄濃度に変化は見られない。このことから、金属元素の吸着は処理中の鉄元素との置換によるものではないことが推察される。

【0017】そして、上記実験結果によれば、本発明を適用することによって、各金属元素の排水基準(0.1ppm~0.5ppm)の約100倍程度の高濃度の汚染水に対して20cm程度の短い流路を用いて排水基準を満たす濃度まで除去することが予想される。上記実験によれば、本発明の処理剤30gで1000mlの処理対象水を長くとも3時間で処理する能力を示しており、大量処理に適用した場合、例えば3tonの処理剤を用いることによって1日に800tonの処理対象水を処理することが可能となり、コンパクトで高効率な処理手段となる。

【0018】上記した本発明により得られる特徴点について、以下の測定によって検討した。上記a. の金属の吸着効率(除去効率)の評価で示したように、本発明の処理剤は金属元素の高い吸着効率を示している。そこで、蛍光X線分析によって処理剤中の金属組成を測定し、吸着における金属元素の振る舞いを検討する。蛍光X線分析による測定は、エネルギー分散型蛍光X線分析装置を用い、得られた測定データは、ファンダメンタルパラメータ法によるデータ処理を適用し、スペクトルピーク面積からエネルギー値に対応する含有元素を重量比率で算出する。重量比率は検出された元素の総重量を100%として算出し、酸素、窒素などの蛍光X線を出さない元素の存在量は無視している。

【0019】検出された構成元素の中から、砒素(As)、鉛(Pb)、カドミニウム(Cd)、クロム

(Cr)の各金属元素と鉄元素の重量比を算出する。なお、鉄元素の磁性と吸着効率の関係を検討するために磁石による分離を行ない、未分離の処理剤と、磁石で吸着され処理剤と、磁石で吸着されない処理剤の各処理剤の金属元素と鉄元素の重量比を算出している。

【0020】砒素(As)については、未分離の処理剤では

$$\text{As重量}/\text{Fe重量}=0.151/65.388=0.0023$$

10 磁石で吸着され処理剤では

$$\text{As重量}/\text{Fe重量}=0.199/70.877=0.0028$$

磁石で吸着されない処理剤では

$$\text{As重量}/\text{Fe重量}=0.105/33.359=0.0031$$

である。

【0021】カドミニウム(Cd)については、未分離の処理剤では

$$\text{Cd重量}/\text{Fe重量}=0.226/65.576=0.0034$$

磁石で吸着され処理剤では

$$\text{Cd重量}/\text{Fe重量}=0.264/70.652=0.0037$$

磁石で吸着されない処理剤では

$$\text{Cd重量}/\text{Fe重量}=0.369/26.553=0.0139$$

である。

【0022】鉛(Pb)については、未分離の処理剤では

$$\text{Pb重量}/\text{Fe重量}=0.153/37.262=0.0041$$

磁石で吸着され処理剤では

$$\text{Pb重量}/\text{Fe重量}=0.209/52.876=0.0039$$

磁石で吸着されない処理剤では

$$\text{Pb重量}/\text{Fe重量}=0.132/12.924=0.0102$$

である。

【0023】クロム(Cr)については、未分離の処理剤では

$$\text{Cr重量}/\text{Fe重量}=0.181/35.484=0.0051$$

磁石で吸着され処理剤では

$$\text{Cr重量}/\text{Fe重量}=0.276/59.165=0.0047$$

磁石で吸着されない処理剤では

$$\text{Cr重量}/\text{Fe重量}=0.114/18.506=0.0062$$

である。

50 【0024】上記した蛍光X線分析の結果、酸素元素及

び窒素元素を対象外とすると、処理剤中には鉄元素が重量比率で60%含まれている。なお、蛍光X線分析の特性から、1mm程度の深さに分布する元素を検出対象としている。本発明の処理剤は鉄化合物を主成分としており、酸化鉄、水酸化鉄の状態が存在していると想定される。なお、本発明の処理剤をX線回折分析による鉱物的解析結果によれば、少量のシリカ、斜長石、カリ長石、及び微量の緑泥石等の珪酸塩鉱物の他、酸化鉄鉱物である磁鉄鉱が検出され、酸化鉄状態の鉄化合物が存在することが確認される。

【0025】また、金属元素と鉄元素の比率データから、磁性を備えるものと備えないものが混合状態にある処理剤と磁性体を備える処理剤とでは、処理対象金属と鉄の比率はほぼ等しく、鉄または磁性体と共存する構造が推定される。また、磁性体を含まない処理剤中では、金属と鉄の比率は他の処理剤よりも大きいという特性を示し、磁性体の鉄の含有率が少ない部分も有効な吸着力を示すことが証明されている。したがって、本発明の処理剤は、磁性を問わず金属元素を吸着する特性を示し、磁性体であることを必要としていない。そのため、磁性体のものを選出する操作が不要であるため、吸着処理及び処理剤のコストを低減することができる。また、上記b. 及びc. の金属元素の再流出評価で示したように、本発明によれば、金属元素は処理剤に安定した状態で吸着されていると推定される。そこで、以下の測定によって、処理剤中の金属元素の分子的結合状態を検証した。

【0026】分子的結合状態の測定では、各金属ごとに、吸着及び洗浄操作を行なった処理剤について、XPS(X線光電子分光法)によって金属の結合エネルギー状態を測定して行ない、各元素に関係する構造及びエネルギー値と既知データと、測定データとを比較して、対

象金属元素の処理剤中での存在状態を推定した。この測定結果から得られる各金属の結合エネルギーによれば、砒素(As)は3dに由来するピーク値の対比から3価に近い酸化物と推定され、カドミニウム(Cd)はCdM<sub>4</sub>N<sub>45</sub>N<sub>45</sub>のオーজেピークの対比から硫化物または酸化物の状態が存在すると推定され、鉛(Pb)は4fに由来するピーク値の対比から価数は特定できないものの、純粋金属状態にないことは明らかであり、クロム(Cr)は2pに由来するタブレットピークが明瞭に観察され、2p<sub>3/2</sub>に対応するピーク値の対比から3価のクロムであることがわかる。

【0027】上記測定結果から、本発明により処理剤に吸着された金属元素は化学的結合状態にあり、洗浄水と接触しても再流出しないという特性が裏付けられる。

【0028】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の重金属処理方法及び重金属処理剤によれば、重金属処理において薬剤を不要とし、処理剤の投入等の能動的な処理を不要として、連続処理や大量処理に適したものとすることができる。また、磁性特性等の考慮を不要としてコストを低減することができる。

【図面の簡単な説明】

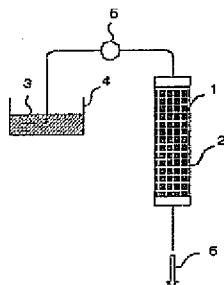
【図1】本発明を適用することができる処理装置の一構成例を説明するための図である。

【図2】本発明を適用した実験装置の構成例を示す図である。

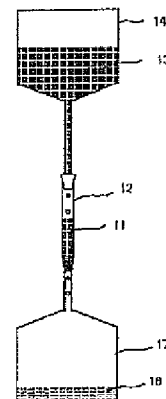
【符号の説明】

1, 11...処理剤、2...収納容器、3, 13...処理対象水、4...液槽、5...ポンプ、6, 16...処理水、12...吸着リアクター、14...処理対象水用容器、17...処理水容器。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4D024 AA04 AB16 BA01 BB01 BC01  
CA01 DB03  
4D038 AA08 AB63 AB65 AB70 AB71  
AB74 BA02 BB06 BB17

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach and removal processing agent which remove the heavy metal contained underwater.

[0002]

[Description of the Prior Art] Under wastewater of industrial liquid waste etc., the effluent which flows out of contamination soil etc. outside, and an underground water and the heavy metal which becomes harmful to a hot spring may be contained. The approach using the chelating agent which forms a metal ion and a chelate compound is learned as an approach of removing heavy metal from the water which contained such a heavy metal conventionally. Moreover, pass a sand stratum for the arsenic contained in water, and the difference of the consistency of water and the molecule of a sand stratum is used. The approach (for example, refer to JP,6-106159,A) which makes the arsenic contained in water stick to a sand-stratum side, Make a paramagnetism and a ferromagnetic compound ferric acid ghost contact, make the approach which makes the arsenic contained in water stick to a paramagnetism and a ferromagnetic compound ferric acid ghost, and the iron sand separated in the spasm by magnetism contact, and the porosity of iron sand is used. The approach (for example, refer to JP,7-246390,A) which makes the arsenic contained in water stick to iron sand is proposed.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The processing which removes heavy metal using drugs, such as the conventional chelating agent, has the problem of high cost by using drugs, and also since the closing operation of drugs, management of processing conditions, etc. need various to be processing operated, it has the problem of being suitable for neither consecutive processing nor extensive processing. Moreover, there is also a problem that there is a possibility that new contamination may occur in processing liquid with the drugs itself prescribed for the patient. The approach which makes arsenic stick to the conventional sand stratum has the problem that where of a possibility that arsenic may flow out of a sand stratum into a water side is, when removal of sufficient arsenic may be unable to be desired depending on change of the equilibrium of arsenic concentration, underwater arsenic concentration falls or the concentration of the arsenic in a sand stratum rises, since it is what sees from the removal effectiveness of arsenic and uses the equilibrium of the arsenic concentration between water and a sand stratum.

[0004] Moreover, it is necessary to raise the content of the magnetic substance, such as a paramagnetism and a ferromagnetic compound ferric acid ghost, and iron sand, for raising removal effectiveness in the approach which removes arsenic by contact to the magnetic substance, such as conventional paramagnetism and ferromagnetic compound ferric acid ghost, and iron sand, and there is a problem that processing cost becomes high. Moreover, what is proposed above removes arsenic, about the usefulness of removal of other heavy metal, is unknown and has a problem also in respect of the applicability over heavy metal other than arsenic.

[0005] Then, this invention solves the above mentioned conventional trouble, and in heavy-metal



processing, for the purpose of making drugs unnecessary, active processing of an injection of a processing agent etc. is unnecessary, and it aims at considering as the suitable thing for consecutive processing or extensive processing. Moreover, it aims at reducing cost, using consideration of magnetic property etc. as unnecessary also about a processing agent.

[0006]

[Means for Solving the Problem] By making the sand containing the iron compound of an iron oxide and an iron hydroxide, or the sand containing iron sand contact, this invention removes the heavy metal dissolved underwater, and the heavy-metal processing agent which uses the iron compound of an iron oxide and an iron hydroxide as a principal component, or the heavy-metal processing agent which uses \*\* as a principal component for iron sand is used for it. Heavy metal removed by this invention can be set to any one even if there are little cadmium nium, chromium, and lead. Especially this invention removes harmful heavy metal, such as cadmium nium dissolved underwater, chromium, lead, and mercury. Although the principle of removal of the heavy metal by this invention is not clear, the heavy metal dissolved underwater is incorporated and removed for the sand concerned by making the sand containing the sand containing the iron compound of an iron oxide and an iron hydroxide, or iron sand contact.

[0007] This invention conventionally which brings heavy metal together in a processing agent side using the equilibrium which heavy metal is distributed in proportion to the consistency between a processing agent and water, and is attained Processing, By letting processing-object water pass to the iron compound or iron sand of an iron oxide and an iron hydroxide conventionally which collects heavy metal using the magnetism of a processing agent unlike processing, the chemical bond of the heavy metal dissolved underwater is carried out between processing agents, it sticks to it in the stable condition chemically, and immobilization is performed. Therefore, even if it is the case where could acquire the removal effectiveness of a high heavy metal, and the concentration of the heavy metal in a processing agent rises, the re-outflow of the heavy metal by which the processing agent was adsorbed can be prevented. Moreover, according to this invention, drugs, such as a chelating agent, are unnecessary. Therefore, active processing of an injection of a processing agent etc. is unnecessary, and can consider as the suitable thing for consecutive processing or extensive processing. Moreover, since the processing agent to be used does not ask magnetic property, it can reduce cost.

[0008]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained to a detail, referring to drawing. Drawing 1 is drawing for explaining the example of 1 configuration of the processor which can apply this invention. In drawing 1, the processing agent 1 which adsorbs heavy metal is contained in a stowage container 2. Inner one side is connected to a cistern 4 through a pump 5, and another side is connected to a discharge side. Processing-object water 3 is filled in the cistern 4, and water is supplied to processing-object water 3 by the pump 5 in a stowage container 2. The processing agent 1 in a stowage container 2 adsorbs the heavy metal dissolved in the sent-in processing-object water 3. The treated water 6 from which heavy metal was removed is discharged out of a stowage container 2. In addition, a discharge side can also arrange the container with which connecting with the equipment which performs subsequent processing also collects treated water.

[0009] The sand containing the iron compound of an iron oxide and an iron hydroxide or the sand containing iron sand is used for the processing agent 1. The sand used for this invention shall be used as the usual sand containing a quartz, a feldspar, or other minerals, for example, fine sand and coarse sand whose particle size is 0.2mm - 2.0mm shall be used for it, and it shall contain silt, clay, or stones. Moreover, it can use regardless of river sand or natural sand.

[0010]

[Example] Hereafter, the example of an experiment which applied this invention is explained as a heavy metal about the case of arsenic (As), lead (Pb), cadmium nium (Cd), and chromium (Cr). Drawing 2 is drawing showing the example of a configuration of the experimental device which applied this invention. An experimental device connects the container 14 for processing-object water which contains processing-object water 13, the adsorption reactor 12 which contains the processing agent 11, and the

treated water container 17 which contains the treated water 16 after processing, makes the upper part the container 14 for processing-object water, supports the container 14 for processing-object water perpendicularly as a lower part, and makes processing-object water 13 dropped with gravity in drawing 2. In addition, the adsorption reactor 12 considered the point as eye \*\*\*\*\* by the bore of 18mm, the outer diameter of 20mm, and 240mm of effective length, using the quality of the material of a bitter taste rewrite as an example of each configuration, and what contained 30g of sand which removed the pebble with the 2x2mm screen, and arranged the particle was used for it. The sand of the processing agent 11 closes volume of 25ml, and about 200mm of filtration path length in the adsorption reactor 12.

[0011] Chlorine (Cl) is added to arsenic (As) and the processing-object water used for the experiment has added 0.2ml (HNO3) of nitric acids with lead (Pb), cadmium nium (Cd), and chromium (Cr), respectively, in order to create 1000ml of false polluted water with a concentration of 2 ppm and to prevent precipitate of a metal for every element of arsenic (As), lead (Pb), cadmium nium (Cd), and chromium (Cr). After extract a front penetrant remover, sampling about 2 ppm false polluted water, extracting an undiluted solution, sampling [ sampling the filtrate which trickled and obtained 1000ml of distilled water, ] the filtrate which trickled and obtained 1000ml of about 2 ppm false polluted water, extracting treated water and completing adsorption actuation, an experiment samples the filtrate which trickled and obtained 1000ml of distilled water promptly, and extracts the penetrant remover after filtration. In addition, about 20ml is extracted in each sampling. In addition, dropping of 1000ml liquid took average about 2 hours.

[0012] About each liquid and treated water which were extracted by the above-mentioned sampling, measurement of the iron in a front penetrant remover, measurement of the adsorption effectiveness of each element, measurement of the iron concentration in the treated water of each element, and each measurement of measurement \*\* of the elution metal in the penetrant remover after filtration were performed with the atomic absorption method, and the following results were obtained.

1. The measurement result of the iron concentration in a front penetrant remover : measurement of the iron concentration in the front penetrant remover for the adsorption reactors of each element is presumed to be 100 or less ppb from the sensibility of atomic absorption \*\*\*\*\*.

2. The measurement result of the adsorption effectiveness of each element : a measurement result is shown in the following table 1.

[0013]

[Table 1]

金 属 元 素	原液濃度 (ppm)	処理水濃度 (ppb)	吸収効率 (%)	洗浄水 (ppb)	排水基準 (ppm)	分析法
砒素(As)	2.1	6.5	99.7	19.1	0.1	水素化 物還元
カドミウム A(cd)	2.0	10.7	99.5	5.8	0.1	グラファイト 法
鉛(Pb)	2.1	2.4	99.9	1.6	0.5	グラファイト 法
クロム(Cr)	2.2	8.9	99.6	2.2	0.5	グラファイト 法

[0014] In addition, undiluted solution concentration and treated water concentration are as a result of [ which carried out the concentration quantum by the optimal technique for each element ] measurement, arsenic (As) is measured using hydride reduction, and lead (Pb), cadmium nium (Cd), and chromium (Cr) are measured using the furnace method by the graphite tube, and it is carrying out the quantum by

the one-point calibration-curve method. It diluted and measured about the sample with an unsuitable density range.

[0015] 3. The measurement result of the iron concentration in the treated water of each element : measurement of the iron concentration in the treated water of each element is presumed to be 100 or less ppb from the sensibility of atomic absorption \*\*\*\*\*.

4. The measurement result of the elution metal in the penetrant remover after filtration : by the same technique as measurement of the adsorption effectiveness of each element, quantum measurement was carried out about each metallic element in the penetrant remover after filtration by which elution is carried out. The measurement result is shown in the column of the wash water of Table 1.

[0016] The following points are checked and guessed from each above-mentioned measurement result.

a. Removing heavy metal at 99% or more of high effectiveness is checked by applying this invention to each metallic element of arsenic (As), lead (Pb), cadmium nium (Cd), and chromium (Cr) so that it may see to the measurement result of the absorption efficiency in Table 1.

b. From the concentration result of each metallic element in the wash water in Table 1, not re-flowing out, even if the heavy metal by which the processing agent of this invention was once adsorbed contacts wash water is checked.

c. If the measurement result of the iron concentration in the treated water of each element of above-mentioned 3. is compared with the measurement result of the elution metal in the penetrant remover after filtration of 4., all will be presumed to be the concentration of 100 or less ppb, and change will not be looked at by iron concentration before and after processing. From this, it is guessed that adsorption of a metallic element is not what is depended on a permutation with the iron element of processing existence.

[0017] And according to the above-mentioned experimental result, removing to the concentration which meets an effluent standard using about 20cm short passage to about about 100 times [ of the effluent standard (0.1 ppm - 0.5 ppm) of each metallic element ] high-concentration polluted water is expected by applying this invention. When according to the above-mentioned experiment processing agent 30g of this invention shows the capacity to process 1000ml processing-object water in 3 hours as it is long and it applies to extensive processing, by using the processing agent of 3tons, it becomes possible to process the processing-object water of 800tons on the 1st, and becomes a compact and efficient processing means.

[0018] The following measurement examined the focus obtained by above-mentioned this invention. As evaluation of the absorption efficiency (removal effectiveness) of the metal of above-mentioned a. showed, the processing agent of this invention shows the high absorption efficiency of a metallic element. Then, the metal presentation in a processing agent is measured by X-ray fluorescence, and behavior of the metallic element in adsorption is considered. The measurement data with which the measurement by X-ray fluorescence was obtained using energy-dispersive-X-ray-fluorescence-analysis equipment applies data processing by the fundamental parameter method, and the content element corresponding to an energy value is computed by the weight ratio from a spectrum peak area. The weight ratio computed the AUW of the detected element as 100%, and the abundance of the element which does not take out fluorescence X rays, such as oxygen and nitrogen, is disregarded.

[0019] The weight ratio of arsenic (As), lead (Pb), cadmium nium (Cd), and an each metallic element of chromium (Cr) and an iron element is computed out of the detected configuration element. In addition, in order to consider the magnetism of an iron element, and the relation of adsorption effectiveness, separation with a magnet is performed, it adsorbs with a magnet with a non-dissociated processing agent, and the weight ratio of the metallic element of a processing agent and each processing agent of the processing agent which is not adsorbed with a magnet and an iron element is computed.

[0020] In the processing agent which is adsorbed in a non-dissociated processing agent with As weight / Fe weight =  $0.151 / 65.388 = 0.0023$  magnet, and is not adsorbed by the processing agent about arsenic (As) with As weight / Fe weight =  $0.199 / 70.877 = 0.0028$  magnet, it is As weight / Fe weight =  $0.105 / 33.359 = 0.0031$ .

[0021] In the processing agent which is adsorbed in a non-dissociated processing agent with Cd weight /

Fe weight =  $0.226 / 65.576 = 0.0034$  magnet, and is not adsorbed by the processing agent about cadmium (Cd) with Cd weight / Fe weight =  $0.264 / 70.652 = 0.0037$  magnet, it is Cd weight / Fe weight =  $0.369 / 26.553 = 0.0139$ .

[0022] In the processing agent which is adsorbed in a non-dissociated processing agent with Pb weight / Fe weight =  $0.153 / 37.262 = 0.0041$  magnet, and is not adsorbed by the processing agent about lead (Pb) with Pb weight / Fe weight =  $0.209 / 52.876 = 0.0039$  magnet, it is Pb weight / Fe weight =  $0.132 / 12.924 = 0.0102$ .

[0023] In the processing agent which is adsorbed in a non-dissociated processing agent with Cr weight / Fe weight =  $0.181 / 35.484 = 0.0051$  magnet, and is not adsorbed by the processing agent about chromium (Cr) with Cr weight / Fe weight =  $0.276 / 59.165 = 0.0047$  magnet, it is Cr weight / Fe weight =  $0.114 / 18.506 = 0.0062$ .

[0024] If an oxygen element and a nitrogen element are made into the outside of an object as a result of the above-mentioned X-ray fluorescence, in the processing agent, the iron element is contained 60% by the weight ratio. In addition, the element distributed over a depth of about 1mm is made applicable to detection from the property of X-ray fluorescence. The processing agent of this invention is using the iron compound as the principal component, and it is assumed that it exists in the state of an iron oxide and an iron hydroxide. In addition, according to the mineral analysis result according the processing agent of this invention to X-ray diffraction analysis, the magnetite which is an iron-oxide mineral besides silicate minerals, such as a small amount of silica, a plagioclase, orthoclase, and chlorite of a minute amount, is detected, and it is checked that the iron compound of an iron-oxide condition exists.

[0025] Moreover, by the processing agent which has a thing equipped with magnetism, and the thing which it does not have in the mixed state from the ratio data of a metallic element and an iron element, and the processing agent equipped with the magnetic substance, the ratio of a processing-object metal and iron is almost equal, and the structure which coexists with iron or the magnetic substance is presumed. Moreover, in the processing agent which does not contain the magnetic substance, it is proved that the property that the ratio of a metal and iron is larger than other processing agents is shown, and the content of the iron of the magnetic substance shows adsorption power also with few effective parts. Therefore, the processing agent of this invention shows the property of adsorbing a metallic element regardless of magnetism, and does not need that it is the magnetic substance. Therefore, since actuation of electing the thing of the magnetic substance is unnecessary, the cost of adsorption treatment and a processing agent can be reduced. Moreover, as re-outflow evaluation of the metallic element of above-mentioned b. and c. showed, according to this invention, it is presumed that the metallic element is adsorbed in the condition of having been stabilized in the processing agent. Then, the molecule-integrated state of the metallic element in a processing agent was verified by the following measurement.

[0026] In measurement of a molecule-integrated state, for every metal, it carried out by having measured the metal binding-energy condition, the structure and the energy value related to each element, and known data were compared with measurement data, and the existence-in processing agent of object metallic element condition was presumed by XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) about the processing agent which performed adsorption and washing actuation. According to the binding energy of each metal obtained from this measurement result, arsenic (As) is 3d. The oxide near trivalent is presumed from contrast of the originating peak value. Cadmium (Cd) is CdM4N45N45. It is presumed that it exists in the state of a sulfide or an oxide from contrast of an O1s peak. Lead (Pb) is 4f. Although a valence cannot be specified from contrast of the originating peak value It is clear that it will be in a pure metal condition, and chromium (Cr) is 2p. The originating peak is observed clearly and it is 2p3/2. Corresponding contrast of peak value shows that it is trivalent chromium.

[0027] From the above-mentioned measurement result, the metallic element by which the processing agent was adsorbed by this invention is in a chemical integrated state, and the property of not re-flowing out even if it contacts wash water is supported.

[0028]

[Effect of the Invention] As explained above, according to the heavy-metal art and heavy-metal

processing agent of this invention, it should be suitable for consecutive processing or extensive processing, having made drugs unnecessary in heavy-metal processing, and having used active processing of an injection of a processing agent etc. as unnecessary. Moreover, cost can be reduced, being able to use consideration of magnetic property etc. as unnecessary.

---

[Translation done.]